第28卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.2
2016年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2016

专题介绍

高温高压在线腐蚀监测技术研究现状与进展

郭 琦[1] 吴欣强[1] 徐 松[2] 冯 兵[2] 胡波涛[2] 陆佳政[2]

1. 中国科学院金属研究所 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室
辽宁省核电材料安全与评价技术重点实验室 沈阳 110016;
2 湖南省电力公司科学研究院 长沙 410007

摘要: 综述了电化学腐蚀电位、电化学阻抗谱、电化学噪声、声发射等几种在线腐蚀监测技术在高温高压水环境中应用的研究现状,分别讨论了每种技术在数据获取和解析方面存在的困难与解决的办法,指出了该领域存在的主要问题及进一步的研究方向。

关键词: 在线腐蚀监测 高温高压水 电化学阻抗谱 电化学噪声 声发射

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)02-0160-07

1 前言

在线腐蚀监测是指在设备正常运行过程中对设备材料的损失速率、断裂失效或点蚀的萌生和发展、锈的沉积速率等腐蚀损伤现象进行监测[1]。我国目前正处于核电快速发展时期,发展核电关键材料的在线腐蚀损伤监测技术,实时了解核电材料服役状态,对核电设备结构的完整性评估和预测、降低安全风险意义重大。因此,发展核电高温高压水环境中的在线腐蚀监测技术势在必行。

在线腐蚀监测技术必须具备无损、灵敏度高、响应速度快、长期服役稳定、流程简便、成本低等特点,以精确判断材料的腐蚀速率和腐蚀形态,实现工业现场的自动反馈控制。Groysman 等[1]与 Agarwala 等[2]已对常用的腐蚀监测技术进行了详细的总结。由于高温高压水环境条件苛刻,对监测设备的密封性、完整性、安全性要求高,因此限制了大多数在线腐蚀监测技术在该环境中的应用。本文对能够或有希望用于高温高压水环境中的在线腐蚀监测技术及其研究现状进行了综述。

2 腐蚀监测技术

2.1 电化学腐蚀电位 (ECP)

金属材料的ECP是指在电解质溶液中,没有电流经过时金属表面的电极电位[3]。由于材料在水溶液中的腐蚀问题本质上由电化学过程控制,材料的ECP与其腐蚀行为之间具有特定的对应关系,因此可以通过测量ECP判断材料相应的腐蚀状态,进而作为调节环境参数的依据,达到控制材料腐蚀行为的目的。ECP的测量对被测系统无干扰,可实现原位、无损的长期连续测量,容易根据ECP信号的变化构造报警系统,适合现场腐蚀监测。

2.1.1 ECP数据获取及分析 获得ECP数据除待监测的工作电极外,还必须具备参比电极和高内阻 (显著大于 10^6 Ω) 电位仪[3]。由于参比电极直接与服役环境接触,对材料的耐蚀性及电化学活性元素的稳定性有非常高的要求。因此长期服役时稳定可靠的参比电极是进行高温高压水环境中ECP监测的关键。针对高温参比电极已开展了许多研究,具体如表1所示[4-6]。目前高温高压水环境中常用的参比电极中,贵金属/H_2电极须用于对H_2稳定的环境中,通常用于实验室、实施加氢水化学 (HWC) 的沸水堆 (BWR) 及压水堆 (PWR) 的一回路中;外置压力平衡式电极高温高压水环境中应用广泛,但在长期服役过程中,电极参比溶液与被测溶液之间的相互渗透会造成电位漂移并污染被测环境;氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 薄膜电极在核电站在线ECP监测中应用较多,但不能用于低温环境中,无法实现核电站起/停堆等低温过程中电位的变化。因此目前仍没有能完全满足核电高温高压水服役环境内ECP监测需求的高温参比电极。

ECP数据用于腐蚀监测时,通常结合极化曲线、电位-pH图 (E-pH),或点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀开裂 (SCC) 等局部腐蚀行为发生的临界电位或敏感电位区间。一方面能判断材料是否会发生这些腐蚀问

定稿日期: 2015-05-12
基金项目: 国家电网公司总部科技项目 (KG12K16004),国家重点基础研究发展计划项目 (2011CB610505) 和中国科学院金属研究所创新基金项目 (Y3F2A111A1) 资助
作者简介: 郭琦,女,1989年生,博士生
通讯作者: 吴欣强,E-mail: xqwu@imr.ac.cn,研究方向为高温高压水环境下材料服役损伤行为与评价技术
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.145

题，另一方面可判断体系中是否出现了能诱发局部腐蚀的物质条件。对ECP数据的处理即将其转换为相对于标准氢电极的电极电位，转换时要求已知参比电极自身相对于标准氢电极的电极电位。获取参比电极自身电位时，常用的方法是根据热力学计算得到电位-温度的计算公式，再通过实验测试对公式进行校正。与内置参比电极相比，外置参比电极由于参比电极与测试电极间存在温度、压力的差别会产生不可逆电位，在电位校正方面更为复杂，通常采用计算的方法消除温度差异引起的电位偏差，通过压力平衡盐桥的设计消除压力差异引起的电位偏差[5]。

2.1.2 ECP监测在高温高压水环境中的应用 ECP监测在高温高压水环境中的应用研究较多，典型代表是在核电腐蚀监测中的应用。早在1982年，美国Dresden2 BWR核电站就将ECP监测用于核电站，随后，瑞典、美国、法国、日本等世界范围内大约40余座BWR以及PWR的一、二回路进行了ECP监测[7]。迄今为止，ECP监测是唯一不需要降压、限流、冷却取样获取堆内水化学和腐蚀环境原位信息的方法。

目前ECP在核电腐蚀监测中主要用于控制BWR的HWC和PWR二回路的加氧水化学[8]。在BWR与PWR的蒸汽发生器(SG)等SCC易发位置处进行ECP监测，通过HWC或贵金属化学的方法，根据ECP结果调节环境参数，确保监测位置处设备材料ECP低于SCC发生的临界电位值，达到抑制SCC发生的目的[3,8-11]。对PWR二回路的碳钢管道进行ECP监测，采用加氧水化学，结合E-pH图，确保管道材料的ECP处于Fe_2O_3稳定区间，使管道表面形成完整的、具有保护性的氧化膜，达到减缓碳钢流动加速腐蚀的目的[8,12]。

核电站ECP监测经验表明，由于每座核电站的运行环境参数不同，不同核电站得到的监测结果一致性差，缺乏通用的参考值，关于水化学优化的反馈决定更加复杂，因此有必要在每座核电站都开展在线ECP监测[3]。目前核电站ECP监测仍存在以下问题：(1) 没有完全满足核电站长期监测要求的高温参比电极，迫切需要研制更加稳定、可靠、小型化的高温参比电极；(2) 核电站结构复杂，设备材料发生的腐蚀反应也很复杂，使堆内不同位置处溶液的流速与流态、氧化还原性物质的种类和浓度都存在差异，需要开展ECP监测的位置较多，而目前的在线ECP监测探头的价格昂贵且耗时，如何合理筛选，在保证安全的前提下尽量减少实际监测点还需深入研究；(3) 一些部位由于空间限制或安全考虑无法实施在线ECP监测，需要理论计算这些区域的ECP。Christensen[13]、Dixon等[14]、Burn等[15]提出了水辐解模型，

表1 参比电极在高温高压水环境中的应用

Table 1 Application of reference electrodes in high temperature and high pressure water

Reference electrode	Characteristic	Operating temperature
Hg/Hg_2Cl_2, HCl	Large thermal solubility of Hg_2Cl_2	25~ 240 ℃ ($[H^+]$ = 1 mol/L)
Ag/AgX, KX (X=Cl, Br, I)	Thermal hydrolysis of AgX; Can not be used in the presence of hydrogen	25~280 ℃ (Ag/AgCl)
Noble metal/H_2 electrode	No liquid junction potential; Requires test solution whose pH and hydrogen partial pressure are known and constant; Must be used in systems which are stable in the presence of hydrogen	25 ℃~ more than 450 ℃
External pressure balanced electrode	Electroactive element is kept at room temperature by a salt bridge; Needs cooling water; Contamination of the internal solution	No limited
YSZ membrane electrode	No liquid junction potential; Needs the pH value of the measured solution; Can not be used in lower temperature	About 200~450 ℃
Solid state electrolyte internal reference electrode	No liquid junction potential; No need to change internal solution; Difficult to calculate electrode potential because of the unknown potential of the electroactice element in solid state electrolyte	Depends on the electroactive element
Metal/metal oxide electrode	No liquid junction potential; Mechanically robust; Complicated response mechanism	Depends on the electroactive element

计算核电站堆内选定位置处氧化还原物质的浓度；Kim等[16]与Macdonald等[17,18]将水辐解模型与混合电位模型结合，根据实验室测试结果提出半经验公式，计算BWR堆内选定位置处304SS的ECP值；Macdonald等[19]还将ECP计算推广到PWR中。但由于热力学基础数据的缺乏，目前还没有对其他材料进行ECP计算的报导，计算得到的ECP值的可靠性也有待验证。

2.2 电化学阻抗谱 (EIS)

EIS技术是对电化学体系施加一系列确定频率的小幅度正弦电位扰动，测量电流响应，从而得到阻抗的模值及相位角。EIS对系统扰动小，测试频率范围宽，可以在不破坏系统的前提下，原位获得与电化学腐蚀相关的电极过程动力学信息和电极界面结构信息[20]，适用于在线腐蚀监测。

2.2.1 EIS数据获取及分析　EIS技术用于高温高压水环境中的在线腐蚀监测时可以不使用参比电极，因此在硬件方面较容易实现。但要获得好的阻抗数据，系统需满足线性、因果性及稳定性三个条件。由于腐蚀系统随时间改变，稳定性条件较难达到，通常如果系统变化缓慢，就认为它是准稳定的，可获得好的阻抗数据[21]。但监测过程中由于环境的波动可能产生无效数据，因此需要通过如Kramers-Kronig转换等来检验EIS数据的有效性[22,23]。测试环境的低电导率是限制EIS技术在高温高压水环境中应用的另一个重要因素，控制距离的电化学(CDE)阵列测量技术[24]则可以解决这一难题。

EIS数据的解析主要有两种途径。一是采用等效电路图对EIS数据进行拟合，获得表征界面的电化学特征参数；另一种途径采用转移函数，根据适合电化学腐蚀界面的微分方程，推导出阻抗的数学表达式，除电化学参数外，还可得到动力学参数[25,26]。后者更为严谨，但对理论基础要求较高，拟合过程较为繁琐，通常大多数研究者采用等效电路的方法进行EIS数据拟合。

2.2.2 EIS在高温高压水环境中的应用　EIS技术多被用于研究材料表面氧化膜的特征，以及氧化膜与材料腐蚀行为间的关系。在高温高压水环境中的在线腐蚀监测方面，Macák等[27]用EIS研究了核级不锈钢在高温碱性溶液中的腐蚀问题，认为通过EIS拟合得到的极化电阻与均匀腐蚀速率关联密切，可用于评价材料表面氧化膜的保护性。Bosch等[28]将304 SS、316 SS置于PWR堆内、外不同位置进行了EIS监测，发现随服役时间的延长，被测电极与参比电极间的连接部件发生降解，导致绝缘电阻降低，认为可通过在等效电路图中加入代表绝缘电阻的电路元件排除绝缘电阻的影响，得到氧化膜性质及界面反应相关的电化学参数。他们的研究结果表明，堆内、外材料的阻抗差异较小但仍很明显，堆内材料具有更低的常相位角元件指数，可能与堆内材料氧化膜内部孔隙更多有关。

SCC的发生常与材料表面钝化膜的破裂有关，因此EIS也被尝试用于SCC裂纹萌生的原位监测[23,29-31]。研究者认为在环境致裂(EAC)过程中，短的时间间隔内腐蚀系统可以满足EIS测试条件。Kovač等[29]与Trethewey等[30]认为SCC的萌生可以通过极化电阻的显著降低及双电层容抗的增加来表征；Petit等[31]与Bosch等[23]则发现304SS在慢应变速率拉伸实验(SSRT)过程中，相位角的变化与裂纹萌生有关，认为在SSRT过程中相位角的增大对应SCC裂纹的形成。但需指出的是，目前只有Bosch等[23]研究了高温高压水体系中EIS与SCC间的关系，其余实验均在室温常压下进行。

综上所述，EIS技术在模拟核电的高温高压水环境中应用不是很广泛，主要的限制是腐蚀系统必须保持稳定，否则得到的实验数据可能是无效的。动态EIS[32]可以更快的获得钝化膜层破裂的详细信息，在一定程度上弥补了EIS应用的缺陷，是将来EIS技术在高温高压水在线腐蚀监测方面应用的发展方向。

2.3 电化学噪声 (EN)

在微米尺度以上的腐蚀过程中会发生一些不规则随机微观变化，这些变化会造成系统的电化学信号发生波动，EN就是通过测量电位或电流的随机波动来分析和表征材料的腐蚀过程，它能够在线监测材料的均匀腐蚀和局部腐蚀，并可对腐蚀类型和腐蚀强度进行远距离监测[21]，是一种原位、在线、无干扰的检测方法。

2.3.1 EN数据获取与分析　EN用于高温水在线腐蚀监测时，需要监测腐蚀电极的电位或电流噪声。进行电流噪声的监测时通常将两个相同材料的工作电极通过零电阻仪连接，监测两电极间的耦合电流；电位噪声的监测需要使用参比电极或伪参比电极，高温水体系中常用的有Pt电极[33-39]和外置压力平衡式Ag/AgCl电极[40,41]。EN在高温水体系中应用的难点在于如何获得有效的EN数据，通常减小设备的内部噪声可以提高数据的精度和准确度[21]；选择稳定的参比电极、保证测试溶液较高的电导率[41]、减小测试电极与参比电极间的距离[33]均可降低背景噪声；电极与环境介质的绝缘设计也是能

成功监测的关键。Stewart等[36]认为小尺寸试样对于区分开裂事件有重要作用；Manahan等[42]在SCC的EN测试中，对工作电极表面进行绝缘处理，仅裂纹开口处与溶液接触，采用同材料的金属平板为对电极，保证阴极过程主要发生在对电极上，提高了电流噪声测试的敏感度。

EN数据含有电化学过程的特征信息，但提取这些信息的最佳途径目前还没有形成统一观点。EN数据的分析通常可分为时域和频域两种。时域分析是对原始EN数据进行直观检查、图像拟合过程 (暂态分析) 分析或统计分析。暂态的形状包含关于电化学过程的基本信息；统计学分析得到的一些特征参数，如标准偏差、均方根值、偏态、局部指数等，可对点蚀、SCC和缝隙腐蚀过程进行定性评价[43]，得到的噪声电阻可以定量评价腐蚀速率[44]。也有研究采用快速傅里叶转换 (FFT) 或最大熵方法分析EN数据，将EN信号从时域转换为频域，获得傅里叶谱或功率谱密度 (PSD)[45]。

2.3.2 EN在高温高压水环境中的应用　EN可用于高温高压水均匀腐蚀的监测。Zhou等[46]发现高温水中304 SS的失重速率与噪声电阻的倒数呈线性关系，与常温体系中的研究结果一致。Macák等研究了304 SS[27]和08CH18N10T钢[34]在高温水中的腐蚀行为，发现浸泡初期，噪声电阻先上升，后趋于稳定，根据噪声电阻计算平均腐蚀速率，与EIS结果一致。宋诗哲等[47]在实验室内及工业现场采用EN技术监测了不锈钢及碳钢管道，发现随温度升高，测得的噪声电阻呈下降趋势，且噪声电阻的数值与管道表面的锈迹呈对应关系。

更多的研究则集中于EAC过程的EN信号在线监测。目前，该方面研究尚处于探索阶段，研究手段主要是在模拟轻水堆环境中，对敏化、固溶或质子辐照过的不锈钢[34-39,41,48]、镍基合金[40]、低合金反应堆压力容器钢[49]进行SSRT或恒载荷实验，监测实验过程中的EN信号。该信号对裂纹的扩展过程较敏感，在裂纹扩展时可以同时监测到电流信号的上升与电压信号的下降[35,36,38,40]。如果裂纹扩展是非连续的，则会产生具有较长时间间隔的电位下降，并伴随有大幅度的电流上升[40]；如果裂纹快速扩展，表面氧化膜来不及发生再钝化，则会产生电位信号的下降，及电流信号的连续上升[36]。

运用EN技术研究EAC起始阶段时，由于裂纹萌生与早期扩展阶段产生的噪声信号较弱，背景噪声干扰大，因此监测难度较大，目前还没有统一的判断标准。如Ritter等[39]结合EN与直流电位降 (DCDP) 技术，对敏化不锈钢的SCC过程进行了原位监测，认为根据EN平均值，可以探测EAC的早期阶段 (表面裂纹长度＞100 μm)。Kim等[40]发现如果裂纹萌生阶段由氧化膜的局部破裂与再钝化组成，则会产生具有较短时间间隔的、随机的电位下降，并伴随有重复的、小幅度台阶状的电流上升。Dorsch等[37]则通过PSD的分析发现，电位噪声波动变大、同时PSD低频处出现平台是裂纹萌生的一个重要标志。

2.4 声发射 (AE)

AE是指材料局部因能量的快速释放而发出瞬态声波的现象。在腐蚀过程中，腐蚀产物的沉积、钝化膜的破裂、裂纹的萌生与扩展等会产生特征参数不同的AE信号[50]。AE监测技术是探测运行过程中的AE信号，以确定腐蚀损伤产生的时间、位置以及严重程度，是一种动态无损、灵敏度高的在线腐蚀监测技术。

2.4.1 AE数据获取及解释　获取AE信号时需要将AE传感器与试样端点直接接触，将声信号导出。在距监测部位的预测距离处安装两个电压换能器，可通过计算传播路径的微分得到信号源位置[50]。由于装置不需进入服役环境内，因此较容易在高温高压水环境下实现AE监测。

无论常温还是高温应用，进行AE监测的难点都是如何解释获得的信号。AE源的多样性、信号的突发性与不确定性，给AE数据的分析、建立AE信号与腐蚀行为间的对应关系带来很大困难。此外，声信号的衰减、声波反射、模式转换、结构关联处或不连续处、背景噪音的干扰，都会妨碍对AE信号的分析[51]。目前常用的分析方法是参数分析法。近年来，小波分析、现代谱分析、神经网络分析等多种信号处理技术被成功应用到AE研究中，模态AE理论与技术的发展，为解释AE信号的物理意义提供了新途径[50]。

2.4.2 AE在高温高压水环境中的应用　AE的特性使它可以用于原位研究均匀腐蚀、点蚀、过钝化溶解、SCC等各种腐蚀过程。目前在高温高压水环境中，AE技术主要用于对EAC过程的监测[52-58]。

Yuyama等[57]总结了高低温水溶液中环境、载荷条件、材料对不锈钢腐蚀疲劳过程中AE信号的影响，认为与室温相比，在高温高压水环境中材料表面形成的氧化膜更厚，裂纹的萌生与扩展产生的AE信号幅值相对较高，使监测裂纹成为可能。Alekseev等[54]采用AE技术研究多种材料在300~320 ℃、70~80 MPa含Cl^-环境中SCC敏感性，认为结合AE

信号的事件计数与幅度可以确定裂纹的萌生与失稳时间。Cassagne等[55]在模拟PWR环境(290~330 ℃)中对镍基合金600进行了类似的研究，但采用的特征参数为AE信号的幅度、能量与上升时间。Máthis等[52]与徐健等[53,58]分别用AE技术对固溶态与敏化态的304SS在高温高压水中的SCC过程进行了研究。发现穿晶SCC过程中产生的AE信号包括突发型与连续型两种类型，对应的AE源分别为裂纹扩展与塑性变形[52,58]；而沿晶SCC过程中只产生连续型AE信号，对应的AE源为塑性变形[53]。在对AE信号分类时，Máthis等以波形作为分类根据，徐健等采用的是恒载荷拉伸试验，他们认为这种条件下用幅度作为分类依据更为合理[58]。尽管有研究认为AE对高温水中裂纹发展的非常早期阶段十分敏感，但是相关研究却很少[21]。

2.5 其他在线腐蚀监测技术

2.5.1 电阻探针(ER)　ER是常用的在线腐蚀监测技术，将与设备或构件同材质的材料制成一定长度的探针置于服役环境中，根据测量得到的电阻值的变化可计算出材料在该环境中均匀腐蚀的平均腐蚀速率。ER监测原理简单，测量迅速，并且对介质的导电性没有要求，几乎适用于所有环境，但是当其用于高温高压水环境时需要通过温度补偿消除温度变化带来的误差[59]。

2.5.2 线性极化电阻(LPR)　LPR是在被测金属电极ECP附近施加微电压(10~30 mV)，引发的电流变化与电压变化呈线性关系，其斜率与均匀腐蚀速率成反比。LPR可以用相同材料的双电极或三电极体系进行测试，不要求稳定的高温参比电极，在高温高压水环境中较容易实现[60]。与ER相同，LPR可以监测材料的均匀腐蚀速率，但LPR测得的是瞬时腐蚀速度，且精度更高。

2.5.3 超声检测(UT)　UT利用高频声波穿过待检测材料，测试回声返回探头所需时间或记录产生共鸣时声波的振幅，来监测缺陷的存在或测量壁厚[1]。计算机技术的发展，使UT朝自动化、智能化和系统化的方向发展，能够用于构件的在线腐蚀监测。由于UT不能在高温水溶液中进行，故其在核电在线腐蚀监测方面的应用主要是对核电站内暴露于空气中的管道壁厚进行在线监测，获得均匀腐蚀速率或流动加速腐蚀速率[61]。

UT在高温领域应用的主要困难在于数据的获取。UT在检测过程中要求传感器通过耦合剂与被测部件接触，因此其工作温度主要取决于传感器与耦合剂的使用温度范围。目前高温UT技术的开发主要有三种策略：一种是采用水冷或长的不锈钢波导杆[62]等冷却装置将传感器与测试表面连接，使常规传感器实现对高温试样的检测；一种是采用传统的接触传感途径，开发能够在高温环境下工作的传感器与耦合剂，是目前高温UT技术的主流方法。通过测试一些压电材料的高温性能，发现$LiNbO_3$，$Bi_4Ti_3O_{12}$，$GaPO_4$和AlN等多种压电材料都可用于350℃以上[63]。需要长期与被测高温试样接触的耦合剂主要通过固体电解质、熔融盐、液态金属、软金属垫圈、焊料玻璃、焊锡、铜焊等方法来实现[64]；另一种途径是以电磁声传感器(EMATs)为代表的非接触传感途径，利用脉冲激光发射超声波，传感元件与待测试样间不需要直接接触，因此使用不受温度限制，此外还具有扫描能力、不受电磁干扰的优势，但是其价格昂贵，精度与稳定性不如传统传感器高。

3 存在的问题与展望

(1) 已开展的研究主要是针对某一特定腐蚀过程，通过实验后对样品表征或与其他测试方法结合的方式，将监测信号与腐蚀过程关联，研究该腐蚀过程所具有的若干特征参数。由于高温高压水的特殊环境使实验的实施较困难，目前开展的研究工作较少，并且在研究对象、实验方法、数据处理、评价参数的选择方面没有统一的标准，实验结果缺少可比性，数据积累不足，目前还无法做到根据监测信号判断发生的腐蚀类型，也无法实现裂纹扩展等腐蚀过程的定量评价。

(2) 实际应用时可能同时存在多个腐蚀过程，对监测技术中有效信号的提取、不同腐蚀过程信号的区分能力有非常高的要求，需要研发精度更高的设备，结合现代信号处理技术，深入研究测试信号与腐蚀机理之间的对应关系。

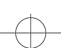
(3) ECP监测技术是目前唯一已应用于核电站高温高压水服役环境中的在线监测技术，在控制SCC及流动加速腐蚀方面取得了显著成效，但目前仍需发展更加稳定可靠、精度高、小型化、低成本、易于操作的高温参比电极以满足核电站ECP的在线监测的需求。

(4) 目前高温高压水环境中在线腐蚀监测的研究主要集中在国外，国内在这一领域的相关研究较少。

参考文献

[1] Groysman A. Corrosion monitoring [J]. Corros. Rev., 2009, 27(4/5): 205

[2] Agarwala V S, Reed P L, Ahmad S. Corrosion detection and monitoring- a review [A]. NACE International [C]. Orlando: Corrosion



2000, 2000: 1

[3] EPRI. Corrosion Potential (ECP) Measurement Sourcebook [R]. Palo Alto, CA: EPRI, 1991. 10

[4] Bosch R W, Féron D, Celis J P. Electrochemistry in Light Water Reactors: Reference Electrodes, Measurement, Corrosion and Tribocorrosion Issues [M]. Florida: CRC Press LLC, 2007

[5] Macdonald D D. Reference electrodes for high-temperature aqueous systems-review and assessment [J]. Corrosion, 1978, 34(3): 75

[6] Lvov S N, Zhou X Y, Ulmer G C, et al. Progress on yttria-stabilized zirconia sensors for hydrothermal pH measurements [J]. Chem. Geol., 2003, 198(3/4): 141

[7] Hettiarachchi S. Advances in electrochemical corrosion potential monitoring in boiling water reactors [A]. Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors [C]. Warrendale, PA TMS, 2006: 3

[8] Molander A, Ullberg M. New technique for in- plant high mass transfer rate electrochemical potential monitoring [J]. Energy Mater., 2008, 3(2): 99

[9] Ramar A, Grundler P V, Karastoyanov V, et al. Effect of Pt injection rate on corrosion potential and Pt distribution on stainless steel under simulated boiling water reactor conditions [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2012, 47(7): 489

[10] Hettiarachchi S. SCC and dose rate mitigation of BWRs [R]. Nagoya, Aichi (Japan): 2009, 112

[11] Koyabu K, Takamori K, Suzuki S, et al. In-reactor ECP Measurements in BWR Plants [R]. Nagoya, Aichi (Japan): 2009, 117

[12] Uchida S, Okada H, Naitoh M, et al. Effects of water chemistry on flow accelerated corrosion and liquid droplet impingement accelerated corrosion [J]. Power Plant Chem., 2009, 11(12): 704

[13] Christensen H. Remodeling of the oxidant species during radiolysis of high- temperature water in a pressurized- water reactor [J]. Nucl. Technol., 1995, 109(3): 373

[14] Rosinger E L J, Dixon R S. Mathematical Modelling of Water Radiolysis: A Discussion of Various Methods [R]. Manitoba (Canada): 1977, 76

[15] Burns W G, Moore P B. Water radiolysis and its effect upon in-reactor zircaloy corrosion [J]. Radiat Eff. Defects Solids, 1976, 30 (4): 233

[16] Kim Y J, Niedrach L W, Lin C C, et al. Development of ECP models for BWR applications [A]. The Seventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Plants: Water Reactors [C]. Breckenridge, CO NACE International, 1995, 699

[17] Macdonald D D, Urquidi- Macdonald M. Interpretation of corrosion potential data from boiling-water reactors under hydrogen water chemistry conditions [J]. Corrosion, 1996, 52(9): 659

[18] Macdonald D D. Viability of hydrogen water chemistry for protecting in-vessel components of boiling water-reactors [J]. Corrosion, 1992, 48(3): 194

[19] Urquidi- Macdonald M, Pitt J, Macdonald D D. The impact of radiolytic yield on the calculated ECP in PWR primary coolant circuits [J]. J. Nucl. Mater., 2007, 362(1): 1

[20] 胡会利, 李宁. 电化学测量 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2011

[21] Ritter S, Horner D A, Bosch R W. Corrosion monitoring techniques for detection of crack initiation under simulated light water reactor conditions [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2012, 47(4): 251

[22] Urquidi- Macdonald M, Real S, Macdonald D D. Applications of Kramers- Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data. 3. stability and linearity [J]. Electrochim. Acta, 1990, 35(10): 1559

[23] Bosch R W. Electrochemical impedance spectroscopy for the detection of stress corrosion cracks in aqueous corrosion systems at ambient and high temperature [J]. Corros. Sci., 2005, 47(1): 125

[24] Ehrnsten U, Lagerstrom J, Laitinen T, et al. Characterisation of material behaviour by means of simultaneous monitoring of water chemistry and of surface film electric resistance [A]. 7th International Conference on the Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems [C]. Bournemouth: Thomas Telford Services Ltd, 1996, 277

[25] Macdonald D D. The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(4): 1761

[26] Bojinov M, Kinnunen P, Lundgren K, et al. A mixed- conduction model for the oxidation of stainless steel in a high- temperature electrolyte-Estimation of kinetic parameters of oxide layer growth and restructuring [J]. J. Electrochem. Soc., 2005, 152(7): B250

[27] Macak J, Sajdl P, Kucera P, et al. In situ electrochemical impedance and noise measurements of corroding stainless steel in high temperature water [J]. Electrochim. Acta, 2006, 51(17): 3566

[28] Bosch R W, Vankeerberghen M. In- pile electrochemical tests of stainless steel under PWR conditions: Interpretation of electrochemical impedance spectroscopy data [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(27): 7538

[29] Kovac J, Kosec T, Legat A. Monitoring behaviour of 304 stainless steel under constant tensile loading by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2012, 47(7): 478

[30] Trethewey K R, Paton M. Electrochemical impedance behaviour of type 304L stainless steel under tensile loading [J]. Mater. Lett., 2004, 58(27/28): 3381

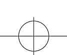
[31] Petit M C, Cid M, Puiggali M, et al. An impedance study of the passivity breakdown during stress- corrosion cracking phenomena [J]. Corros. Sci., 1990, 31: 491

[32] Orlikowski J, Darowicki K, Arutunow A, et al. The effect of strain rate on the passive layer cracking of 304L stainless steel in chloride solutions based on the differential analysis of electrochemical parameters obtained by means of DEIS [J]. J. Electroanal. Chem., 2005, 576(2): 277

[33] Ritter S, Seifert H P. Influence of reference electrode distance and hydrogen content on electrochemical potential noise during SCC in high purity, high temperature water [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2013, 48(3): 199

[34] Kucera P, Macak J, Sajdl P, et al. Evaluation of 08CH18N10T stainless steel corrosion in subcritical water by electrochemical noise analysis [J]. Mater. Corros., 2008, 59(9): 719

[35] Arganis-Juarez C R, Malo J M, Uruchurtu J. Electrochemical noise measurements of stainless steel in high temperature water [J]. Nu-



cl. Eng. Des., 2007, 237(24): 2283

[36] Stewart J, Wells D B, Scott P M, et al. Electrochemical noise measurements of stress corrosion cracking of sensitised austenitic stainless steel in high-purity oxygenated water at 288 ℃ [J]. Corros. Sci., 1992, 33(1): 73

[37] Dorsch T, Kilian R, Wendler-Kalsch E. Possibility of detection of crack initiation in high temperature water [J]. Mater. Corros., 1998, 49(9): 659

[38] Ritter S, Seifert H P. Detection of SCC initiation in austenitic stainless steel by electrochemical noise measurements [J]. Mater. Corros., 2013, 64(8): 683

[39] Ritter S, Seifert H P. Detection of stress corrosion cracking in a simulated BWR environment by combined electrochemical potential noise and direct current potential drop measurements [J]. Energy Mater., 2008, 3(2): 72

[40] Kim S-W, Kim H-P. Electrochemical noise analysis of Pb SCC of Alloy 600 SG tube in caustic environments at high temperature [J]. Corros. Sci., 2009, 51(1): 191

[41] Hickling J, Taylor D F, Andresen P L. Use of electrochemical noise to detect stress corrosion crack initiation in simulated BWR environments [J]. Mater. Corros., 1998, 49(9): 651

[42] Manahan M P, Macdonald D D, Peterson A J. Determination of the fate of the current in the stress corrosion cracking of sensitized type 304SS in high temperature aqueous systems [J]. Corros. Sci., 1995, 37(1): 189

[43] Hladky K, Dawson J L. The measurement of corrosion using electrochemical 1/F noise [J]. Corros. Sci., 1982, 22(3): 231

[44] Chen J F, Bogaerts W F. The physical meaning of noise resistance [J]. Corros. Sci., 1995, 37(11): 1839

[45] Xiao H, Mansfeld F. Evaluation of coating degradation with electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise analysis [J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(9): 2332

[46] Zhou X Y, Lvov S N, Wei X J, et al. Quantitative evaluation of general corrosion of Type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solutions via electrochemical noise analysis [J]. Corros. Sci., 2002, 44(4): 841

[47] 宋诗哲, 王吉会, 李健等. 电化学噪声技术检测核电环境材料的腐蚀损伤 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 30(5): 21

[48] Watanabe Y, Shoji T, Kondo T. Electrochemical noise characteristics of IGSCC in stainless steels in pressurized high-temperature water [A]. Corrosion 1998 [C]. San Diego, CA: NACE International, 1998, 1

[49] Gollner J, Burkert A, Deimel P, et al. Electrochemical noise at crack initiation on low-alloy steel in high temperature water [J]. Mater. Corros., 1998, 49(9): 671

[50] 徐健, 吴欣强, 韩恩厚等. 声发射技术在金属电化学腐蚀与应力腐蚀研究中的应用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(5): 472

[51] Ding Y, Reuben R L, Steel J A. A new method for waveform analysis for estimating AE wave arrival times using wavelet decomposition [J]. NDT E Int., 2004, 37(4): 279

[52] Mathis K, Prchal D, Novotny R, et al. Acoustic emission monitoring of slow strain rate tensile tests of 304L stainless steel in supercritical water environment [J]. Corros. Sci., 2011, 53(1): 59

[53] Xu J, Wu X, Han E-H. Acoustic emission response of sensitized 304 stainless steel during intergranular corrosion and stress corrosion cracking [J]. Corros. Sci., 2013, 73: 262

[54] Alekseev A B, Averin S A, Geferova M N, et al. Corrosion resistance of austenitic steels and alloys in high temperature water [J]. J. Nucl. Mater., 1996, 233-237(2): 1367

[55] Cassagne T, Caron D, Daret J, et al. Initial results on the stress corrosion cracking monitoring of alloy 600 in high temperature water using acoustic emission [A]. The Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials In Uuclear Power Systems- Water Reactors [C]. Newport Beach, CA: Minerals, Metals & Materials Soc, 1999, 225

[56] Jirarungsatian C, Prateepasen A. Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic emission parameters [J]. Corros. Sci., 2010, 52(1): 187

[57] Yuyama S, Kishi T, Hisamatsu Y. Effect of environment, mechanical conditions, and materials characteristics on AE behavior during corrosion fatigue processes of an austenitic stainless-steel [J]. Nucl. Eng. Des., 1984, 81(2): 345

[58] Xu J, Han E-H, Wu X Q. Acoustic emission response of 304 stainless steel during constant load test in high temperature aqueous environment [J]. Corros. Sci., 2012, 63: 91

[59] 郑立群, 张蔚, 台闯等. 高温腐蚀监测电阻探针和测试仪的研制及应用 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2002, 19(5): 50

[60] IAEA. High temperature on- line monitoring of water chemistry and corrosion control in water cooled power reactors [R]. Vienna: IAEA, 2002: 38

[61] Sugino W, Fukuda Y, Kitano Y, et al. Effectiveness of oxygen treatment on flow accelerated corrosion mitigation in PWR secondary system [J]. E-J. Adv. Maintenance, 2004, 5(1): 53

[62] Cegla F B, Cawley P, Allin J, et al. High-temperature (>500 degrees C) wall thickness monitoring using dry-coupled ultrasonic waveguide transducers [J]. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 2011, 58(1): 156

[63] Hou R, Hutson D, Kirk K J. Development of sputtered AlN thin-film ultrasonic transducers for durable high-temperature applications [J]. Insight, 2013, 55(6): 302

[64] Atkinson I, Gregory C, Kelly S P, et al. Ultrasmart: developments in ultrasonic flaw detection and monitoring for high temperature plant applications [A]. ASME 2007 Pressure Vessels and Piping Conference [C]. San Antonio: ASME, 2008, 573

